

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C11C 3/04, 3/08, 3/02 C11C 3/10, 3/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/22627 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Dezember 1992 (23.12.92)
---	----	--

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01227
(22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juni 1992 (03.06.92)

(30) Prioritätsdaten:
3/139023 11. Juni 1991 (11.06.91) JP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NAKASHIMA, Akira [JP/JP]; TOTANI, Nagao [JP/JP]; KAWAHARA, Yoshio [JP/JP]; Hakusui Kagaku Ryo, 1417-1 Komabane Sowa-cho, Sashima-gun, Ibaragi-pref. (JP).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

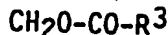
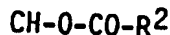
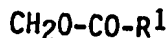
(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: FATTY ACID GLYCERIN ESTERS HAVING IMPROVED RHEOLOGICAL PROPERTIES

(54) Bezeichnung: FETTSÄUREGLYCERINESTER MIT VERBESSERTEN RHEOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN



(I)

(57) Abstract

Fatty acid glycerin esters having improved rheological properties are obtained by simultaneously esterifying and transesterifying in a known manner a mixture containing: (a) triglycerides having formula (I), in which R^1CO , R^2CO and R^3CO stand independently from each other for linear acyl residues with 6 to 24 carbon atoms and 0 or 1 to 3 double bonds; (b) branched fatty acids having the formula (II): $\text{R}^4\text{CO}-\text{OH}$, in which R^4CO stands for a branched acyl residue with 16 to 22 carbon atoms and 0 or 1 to 3 double bonds; and (c) glycerin.

(57) Zusammenfassung

Fettsäureglycerinester mit verbesserten rheologischen Eigenschaften werden erhalten, indem man eine Mischung enthaltend: (a) Triglyceride der Formel (I), in der R^1CO , R^2CO und R^3CO unabhängig voneinander für lineare Acylreste mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen stehen, (b) verzweigte Fettsäuren der Formel (II): $\text{R}^4\text{CO}-\text{OH}$, in der R^4CO für einen verzweigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen steht, und (c) Glycerin in an sich bekannter Weise einer gleichzeitigen Veresterung und Umesterung unterwirft.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Fettsäureglycerinester mit verbesserten rheologischen Eigenschaften

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Fettsäureglycerinester mit verbesserten rheologischen Eigenschaften, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem man Triglyceride linearer Fettsäuren, verzweigte Fettsäuren und Glycerin in an sich bekannter Weise einer gleichzeitigen Veresterung und Umesterung unterwirft sowie die Verwendung dieser Produkte zur Herstellung von Schmiermitteln.

Stand der Technik

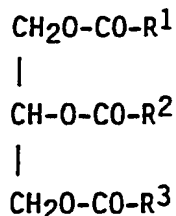
Tierische Fette und Öle, wie beispielsweise Rindertalg oder Schweineschmalz, sind als Grundöl für die Herstellung von Walzölen, Metallbehandlungsmitteln, Avivagemitteln oder PVC-Additiven bekannt. Sie weisen jedoch den schwerwiegenden technischen Nachteil auf, daß sie bei niedrigen Temperaturen unzureichende Fließeigenschaften besitzen und somit beispielsweise im Winter oder in kalten Gegenden nur eingeschränkt eingesetzt werden können.

Die Aufgabe der Erfindung bestand nun darin, Fettsäureglycerinester zur Verfügung zu stellen, die frei von den geschilderten Nachteilen sind.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Fettsäureglycerinester mit verbesserten rheologischen Eigenschaften, dadurch erhältlich, daß man eine Mischung enthaltend

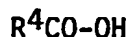
a) Triglyceride der Formel (I),



(I)

in der R^1CO , R^2CO und R^3CO unabhängig voneinander für lineare Acylreste mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen stehen,

b) verzweigte Fettsäuren der Formel (II),



(II)

in der R^4CO für einen verzweigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen steht, und

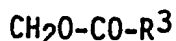
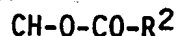
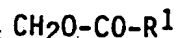
c) Glycerin

in an sich bekannter Weise einer gleichzeitigen Veresterung und Umesterung unterwirft.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die auf diesem Wege hergestellten Fettsäureglycerinester niedrigviskos sind, hervorragende Schmiereigenschaften sowie niedrige Stockpunkte besitzen und sich damit vorteilhaft von natürlichen Triglyceriden gleicher Kettenlänge unterscheiden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäureglycerinestern mit verbesserten rheologischen Eigenschaften, bei dem man eine Mischung enthaltend

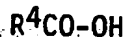
a) Triglyceride der Formel (I),



(I)

in der R^1CO , R^2CO und R^3CO unabhängig voneinander für lineare Acylreste mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen stehen,

b) verzweigte Fettsäuren der Formel (II),



(II)

in der R^4CO für einen verzweigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen steht, und

c) Glycerin

in an sich bekannter Weise einer gleichzeitigen Veresterung und Umesterung unterwirft.

Triglyceride, die als Einsatzkomponente a) in Betracht kommen, können synthetischer Natur sein. Vorzugsweise werden jedoch natürliche Fette und/oder Öle eingesetzt, die sich überwiegend, d. h. zu mehr als 95 % von linearen Fettsäuren mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen ableiten. Typische Beispiele für Fettsäuren aus denen die genannten Triglyceride aufgebaut sein können, sind Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure und Clupanodonsäure. Des weiteren können auch hydroxysubstituierte Fettsäuren, wie beispielsweise Ricinolsäure oder 12-Hydroxystearinsäure, eingesetzt werden. Bevorzugt sind Triglyceride, die sich ganz oder überwiegend von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung ableiten.

Typische Beispiele für Triglyceride, die im Sinne der Erfindung als Ausgangsstoffe in Betracht kommen, sind Olivenöl, Erdnußöl, Baumwollsaatöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, Meadowfoamöl, Ricinusöl, Leinöl, Sojaöl, Babassuöl, Fischöl und insbesondere Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Rindertalg und Schweineschmalz. Vorzugsweise werden solche Triglyceride eingesetzt, die eine Iodzahl kleiner 100 aufweisen.

Unter verzweigten Fettsäuren sind solche Monocarbonsäuren zu verstehen, deren Fettrest mit mindestens einem Methyl- und/ oder Ethylrest substituiert ist. Typische Beispiele sind Isopalmitin- und Isostearinsäure. Bevorzugt eingesetzt werden solche verzweigten Fettsäuren, die als Monomerfraktion bei der Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen in Gegenwart von Bentoniten oder Montmorilloniten anfallen. Technische Fettsäuren der genannten Art werden beispielsweise unter der Bezeichnung "Aliphat(R) 47" (Henkel Hokusui), "Haridime(R)" (Harima Chem.), "Emer- sol(R) 871, 875" (Henkel Corp.) und "Prisorine(R) 3505" (Uni Chema) vertrieben und enthalten mindestens 40 Gew.-% verzweigte Anteile.

Die Triglyceride und die verzweigten Fettsäuren können ebenso wie die Triglyceride und das Glycerin jeweils im molaren Verhältnis von 1 : 5 bis 5 : 1 eingesetzt werden. Als optimal hat sich ein molares Einsatzverhältnis von Triglycerid zu verzweigter Fettsäure bzw. Triglycerid zu Glycerin von jeweils 1 : 1 bis 1 : 3 erwiesen.

Die gleichzeitige Veresterung und Umesterung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wobei als Katalysatoren Alkali-, Zinn- und/oder Zinkverbindung in Betracht kommen. Typische Beispiele sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Zinnoxalat und Zinkacetat. Die Katalysatoren können in Mengen von 0,01 bis 3, vorzugsweise 0,02 bis 0,4 Gew.-% - bezogen auf die Triglyceride - eingesetzt werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fettsäureglycerinester empfiehlt es sich, die Mischung aus Triglycerid, verzweigter Fettsäure, Glycerin und Katalysator in einem Rührreaktor innerhalb von 4 bis 25, vorzugsweise 4 bis 20 h bei einem verminderten Druck von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 25

mmHg auf eine Temperatur von 180 bis 250, vorzugsweise 200 bis 240°C zu erhitzen. Falls erforderlich, kann eine unerwünschte Autoxidation der Einsatzstoffe durch Abdeckung mit Inertgas weitgehend vermieden werden. Das rohe Umsetzungsprodukt wird vorteilhafterweise mit einem Adsorptions- bzw. Filterhilfsmittel wie beispielsweise aktiviertem Ton versetzt, um saure und verfärbte Komponenten sowie andere Verunreinigungen zusammen mit dem Katalysator abzutrennen.

Im Verlauf der gleichzeitigen Veresterung und Umesterung des Gemisches aus Triglycerid, verzweigter Fettsäure und Glycerin kommt es zur Bildung neuer Fettsäureglycerinester, die im statistischen Mittel mindestens eine verzweigte Fettsäure enthalten.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Fettsäureglycerinester weisen einen überraschend niedrigen Stockpunkt von kleiner 5°C, eine geringe Viskosität von 30 bis 100 cst (Ubbelohde Viskosimeter, 40°C) und ausgezeichnete Schmiereigenschaften auf.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Fettsäureglycerinester für die Herstellung von Schmiermitteln, wie Walz- und Ziehölen, Schmierölen für die Metallbearbeitung und Textilavivage sowie Additiven für Polyvinylchlorid, in denen sie in Mengen von 1 bis 100, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

BeispieleI. Eingesetzte Substanzen

A1) Rindertalg I

Herkunft : Fa.Miyoshi Oil & Fat, Japan
Säurezahl : 4,0
Verseifungszahl : 197,4
Iodzahl : 47,8
Schmelzpunkt : 42,1°C

A2) Rindertalg II

Herkunft : Fa.Shikoku Oil & Fat, Japan
Säurezahl : 1,7
Verseifungszahl : 195,0
Iodzahl : 49,2
Schmelzpunkt : 42,8°C

A3) Palmöl

Herkunft : Fa.Jomalina, Japan
Säurezahl : 2,0
Verseifungszahl : 198,2
Iodzahl : 51,1
Schmelzpunkt : 43,5°C

A4) C_{16/18}-Talgfettsäure

Herkunft : Fa.Miyoshi Oil & Fat, Japan
Säurezahl : 205,27
Verseifungszahl : 206,1
Iodzahl : 50,8
Schmelzpunkt : 42,1°C

B1) Verzweigte C_{16/18}-Fettsäure

Herkunft : Aliphat(R), Fa.Henkel Hakusui, Japan
Säurezahl : 180
Iodzahl : 70

II. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1:

In einem 3-l-Vierhalskolben mit Rührer, Innerthermometer, Wasserabscheider und Gaseinleitungsrohr wurde eine Mischung von 2000 g (2,2 mol) Rindertalg (A1), 2000 g (6,4 mol) Fettsäure (B1), 200 g (2,2 mol) Glycerin und 0,48 g Zinnoxalat - entsprechend 0,024 Gew.-% bezogen auf den Rindertalg - vorgelegt und innerhalb von 90 min auf 230°C erhitzt. Anschließend wurde ein Vakuum von 20 mmHg angelegt und die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur über einen Zeitraum von 20 h unter vermindertem Druck gerührt. Danach wurde das Rohprodukt abgekühlt, mit jeweils 20 g Filterhilfsmittel (Celite^(R)) und aktiviertem Ton versetzt, eine weitere Stunde bei 100°C und 5 mmHg gerührt und filtriert.

Kenndaten des Produktes:

Säurezahl : 0,8
Verseifungszahl : 178,0
Hydroxylzahl : 8,1
Viskosität* : 52 cst
Stockpunkt : 0°C

*) Die Viskosität wurde in einem Ubbelohde-Viskosimeter bei 40°C bestimmt.

Beispiel 2:

Analog Beispiel 1 wurden 1000 g (1,1 mol) Rindertalg (A2), 1000 (3,2 mol) g Fettsäure (B1), 100 g (1,1 mol) Glycerin und 0,7 g Zinnoxalat - entsprechend 0,07 Gew.-% bezogen auf den Rindertalg - vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde mit Stickstoff beaufschlagt und innerhalb von 90 min auf 150°C erhitzt, wobei anfallendes Kondensationswasser kontinuierlich abdestilliert und aus dem Gleichgewicht entfernt wurde. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von 27 min auf 230°C erhitzt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde ein Vakuum von 25 mmHg angelegt und weitere 18 h gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel 1.

Kenndaten des Produktes:

Ausbeute : 97,5 % der Theorie
Säurezahl : 0,69
Verseifungszahl : 187,3
Hydroxylzahl : 6,99
Viskosität : 52,6 cst
Stockpunkt : 0°C

Beispiel 3:

Analog Beispiel 2 wurden 1000 g (1,1 mol) Palmöl (A3), 1000 g Fettsäure (B1), 103 g (1,1 mol) Glycerin und 0,7 g Zinnoxalat mit Stickstoff abgedeckt und innerhalb von 2 h auf 230°C erhitzt. Anschließend wurde das Produkt für eine weitere Stunde gerührt, ein Vakuum von 20 mmHg angelegt und abermals 12 gerührt. Die Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgte analog Beispiel 1.

Kenndaten des Produktes:

Säurezahl : 0,9
Verseifungszahl : 189,2
Hydroxylzahl : 9,5
Viskosität : 53,5 cst
Stockpunkt : 0°C

Vergleichsbeispiel V1:

Analog Beispiel 2 wurden 1000 g (3,7 mol) C_{16/18}-Talgfettsäure (A4), 1110 g (3,6 mol) Fettsäure (B1), 228,7 (2,5 mol) Glycerin über einen Zeitraum von 13 h bei einer Temperatur von 230°C und einem verminderten Druck von 25 mmHg gerührt.

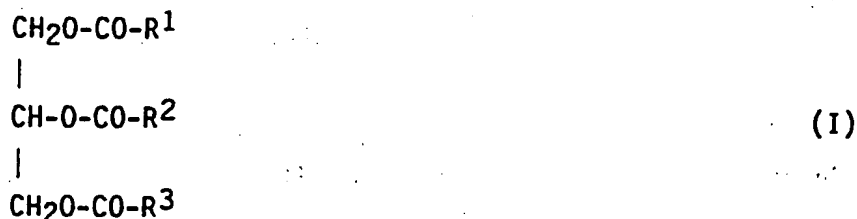
Kenndaten des Produktes:

Ausbeute : 97,0 % der Theorie
Säurezahl : 0,60
Verseifungszahl : 186,2
Hydroxylzahl : 9,81
Viskosität : 52,6 cst
Stockpunkt : 11°C

Patentansprüche

1. Fettsäureglycerinester mit verbesserten rheologischen Eigenschaften, dadurch erhältlich, daß man eine Mischung enthaltend

- a) Triglyceride der Formel (I),



in der R^1CO , R^2CO und R^3CO unabhängig voneinander für lineare Acylreste mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen stehen,

- b) verzweigte Fettsäuren der Formel (II),



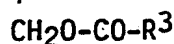
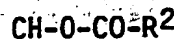
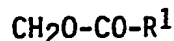
in der R^4CO für einen verzweigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen steht, und

- c) Glycerin

in an sich bekannter Weise einer gleichzeitigen Veresterung und Umesterung unterwirft.

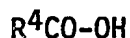
2. Verfahren zur Herstellung von Fettsäureglycerinestern mit verbesserten rheologischen Eigenschaften, bei dem man eine Mischung enthaltend

a) Triglyceride der Formel (I),



in der R^1CO , R^2CO und R^3CO unabhängig voneinander für lineare Acylreste mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen stehen,

b) verzweigte Fettsäuren der Formel (II),



(II)

in der R^4CO für einen verzweigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen steht, und

c) Glycerin

in an sich bekannter Weise einer gleichzeitigen Veresterung und Umesterung unterwirft.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Triglyceride ausgewählt aus der Gruppe, die von Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl gebildet, Rindertalg und Schweineschmalz gebildet wird, einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als verzweigte Fettsäuren die Monomerfraktion aus der Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Triglyceride und die verzweigten Fettsäuren im molaren Verhältnis von 1 : 5 bis 5 : 1 einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Triglyceride und das Glycerin im molaren Verhältnis von 1 : 5 bis 5 : 1 einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart einer Alkali-, Zinn-und/oder Zinkverbindung durchführt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkali-, Zinn- und/oder Zinkverbindungen in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-% - bezogen auf die Triglyceride - einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung gegebenenfalls unter Inertgas bei Temperaturen von 180 bis 250°C durchführt.
10. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei verminderten Drücken von 1 bis 50 mmHg durchführt.
11. Verwendung der Fettsäureglycerinester nach Anspruch 1 zur Herstellung von Schmiermitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP92/01227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ : C11C 3/04 C11C 3/08 C11C 3/02 C11C 3/10 C11C 3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ : C11C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	LU, A, 30510 (W. SCHLUETER) 9 January 1951, see page 2, lines 6-21; claims 1,3,4,6,9; example 2; page 4, lines 11-12	1-3,5,7,9-11
Y	US, A, 3579548 (D.D. WHYTE) 18 May 1971, see column 4, lines 36-43; example 3; column 2, lines 66-69	1-3,5,7,9-11
A	WORLD PATENTS INDEX LATEST, section Ch, week 8805, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D, AN 88-032071 & JP, A, 62 290 795 (NIPPON STEEL CORP.) 17 December 1987, see abstract	3,4,9,11
A	EP, A, 0188725 (HOECHST A.G.) 30 July 1986, see page 2, lines 26-28; claims 1,3,4; page 1, lines 30-31	1,2
A	GB, A, 2161809 (INSTITUT PENYELIDIKAN MINYAK KELAPA SAWIT MALAYSIA) 22 January 1986, see page 1, lines 59-63; claims 1-5,10,13,15,17,18;	1-3,5,7,8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 1992 (26.08.92)

Date of mailing of the international search report

30 September 1992 (30.09.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP92/01227

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>examples 1,8; page 1, lines 34-47</p> <p>GB, A, 820270 (E.F. DREW & CO) 28 October 1958, see claims 4,6,9,10,12; example 2</p>	3,5-9

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9201227
SA 60065

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 22/09/92. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
LU-A- 30510		None	
US-A- 3579548	18-05-71	None	
EP-A- 0188725	30-07-86	DE-A- 3447024 JP-A- 61247390	26-06-86 04-11-86
GB-A- 2161809	22-01-86	None	
GB-A- 820270		None	

EP0 FORM P0179

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/01227

I. KLASSTIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int. Cl. 5 C 11 C 3/04 C 11 C 3/08 C 11 C 3/02
C 11 C 3/10 C 11 C 3/06

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem

Klassifikationssymbole

Int. Cl. 5

C 11 C

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹

Art.^o

Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²

Betr. Anspruch Nr. ¹³

Y

LU, A, 30510 (W. SCHLUETER) 9. Januar 1951
siehe Seite 2, Zeilen 6-21; Ansprüche 1, 3, 4, 6, 9;
Beispiel 2; Seite 4, Zeilen 11-12

1-3, 5, 7
, 9-11

Y

US, A, 3579548 (D.D. WHYTE) 18. Mai 1971
siehe Spalte 4, Zeilen 36-43; Beispiel 3; Spalte 2, Zeilen 66-69

1-3, 5, 7
, 9-11

A

WORLD PATENTS INDEX LATEST, Sektie Ch, Woche 8805, Derwent Publications Ltd., London, GB; Klasse D, AN 88-032071 & JP, A, 62 290 795 (NIPPON STEEL CORP.) 17. Dezember 1987, siehe Zusammenfassung

3, 4, 9,
11

¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26-08-1992

Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts

30. 09. 92

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten

Jaeger

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0188725 (HOECHST A.G.) 30. Juli 1986 siehe Seite 2, Zeilen 26-28; Ansprüche 1,3,4; Seite 1, Zeilen 30-31	1,2
A	GB,A,2161809 (INSTITUT PENYELIDIKAN MINYAK KELAPA SAWIT MALAYSIA) 22. Januar 1986 siehe Seite 1, Zeilen 59-63; Ansprüche 1-5,10,13,15,17,18; Beispiele 1,8; Seite 1, Zeilen 34-47	1-3,5,7,8
A	GB,A, 820270 (E.F. DREW & CO) 28. Oktober 1958 siehe Ansprüche 4,6,9,10,12; Beispiel 2	3,5-9

EP 9201227
SA 60065

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 22/09/92. Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

EPO FORM PM473

PNSDOCID: CWO 000637A1 1

